

Ergebnisse eines Forschungsvorhabens

## Umweltverträglichkeit von Beton – Einflüsse auf die Freisetzung von Spurenelementen im Auslaugversuch

Johannes Pfungsten, Düsseldorf, Anya Vollpracht, Aachen, Gerhard Spanka, Jörg Rickert, Düsseldorf

Bauprodukte müssen so beschaffen sein, dass von ihnen über ihre gesamte Lebensdauer keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt ausgehen. Um sicherzustellen, dass diese Anforderung eingehalten wird, haben verschiedene Länder unterschiedliche Prüfmethode erarbeitet. In Deutschland sowie in einigen anderen europäischen Ländern erfolgt der Nachweis der Umweltverträglichkeit von Bauprodukten für den Bereich Grundwasser und Boden anhand von Auslaugversuchen, z.B. im Langzeitstandtest, bei denen die Freisetzung von Spurenelementen ermittelt wird. Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass aus zementgebundenen Baustoffen nur sehr geringe Spurenelementmengen auslaugen. Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es, die Ursachen für die teilweise auftretenden größeren Streuungen von Analyseergebnissen bei Vergleichsversuchen zum Langzeitstandtest zu identifizieren. Es wurden Vorgehensweisen erarbeitet, die zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit führen. Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere die Vorlagerung der Prüfkörper einen großen Einfluss auf die Freisetzung von Spurenelementen hat. Das Projekt wurde als Kooperation des VDZ mit dem Institut für Bauforschung in Aachen (ibac) durchgeführt.

### 1 Einleitung

Die Anforderungen an Bauprodukte, die auf dem europäischen Binnenmarkt gehandelt werden, legt die rechtsverbindliche Bauproduktenverordnung (EU-BauPVO) [1] fest. Neben den traditionell im Baurecht verankerten Anforderungen, wie z.B. die mechanische Festigkeit und Standsicherheit, fordert die EU-BauPVO explizit, dass die aus den Bauprodukten herzustellenden Bauwerke die am Verwendungsort geltenden Anforderungen an die Hygiene, die Gesundheit und den Umweltschutz erfüllen sowie die Gesundheit der Bewohner und Anwohner nicht gefährden. Dass diese Anforderungen erfüllt werden, muss für Bauprodukte, die in Kontakt mit Böden oder Grundwasser kommen, in Deutschland durch Zulassungen nachgewiesen werden. Hierzu wird in der Regel ein Langzeitstandtest [2] durchgeführt, bei dem die Freisetzung von Spurenelementen ermittelt wird. In Wiederhol- und Vergleichsversuchen zu diesem Test fiel in der Vergangenheit eine große relative Streuung von bis zu rd. 90 % bei den Ergebnissen auf [3]. Für viele Elemente ist dies unproblematisch, da die Freisetzungen weit von den in Deutschland zulässigen Grenzen entfernt sind. Bei einigen Elementen kann die Streuung jedoch im ungünstigen Fall dazu führen, dass für dasselbe Bauprodukt in der Prüfung einmal eine zulässige und einmal eine unzulässige Freisetzung

ermittelt wird. Im IGF-Vorhaben 16989 N wurde nach Ursachen für die großen relativen Streuungen gesucht und Maßnahmen zu deren Verringerung erarbeitet. Als Grundlage für diese Versuche wurde der europäische

Entwurf für eine harmonisierte, horizontale Prüfvorschrift für einen Langzeitstandtest verwendet, die für verschiedene Bauprodukte angewendet werden kann. Diese Vorschrift ist Ende 2014 als technische Spezifikation

### Die Autoren:

**M.Sc. Johannes Pfungsten** studierte Chemie an der TU Clausthal. Seit 2012 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Zementchemie im Verein Deutscher Zementwerke (VDZ gGmbH) in Düsseldorf.

**Dr.-Ing. Anya Vollpracht** studierte Bauingenieurwesen an der TU Berlin, promovierte am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen und ist dort seit 2014 als Juniorprofessorin für Umweltverträglichkeit von Baustoffen tätig.

**Dr. rer. nat. Gerhard Spanka** studierte Chemie an der Universität-GHS Essen. Von 1984 bis 1987 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis „Prof. Dr. P. Rademacher“ Universität-GHS Essen; Arbeitsbereich: Spektroskopische und theoretische Untersuchungen an Aminoketonen und Aminoalkenen. Nach der Promotion an der Universität-GHS Essen im Jahr 1987 ist er seit 1988 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Verein Deutscher Zementwerke e. V. in der Abteilung Zementchemie des Forschungsinstituts der Zementindustrie, Düsseldorf. Gerhard Spanka ist

Mitglied des Projektkreises „W 347“ der DVGW, der KTW-AG des Umweltbundesamtes, des UA „Werkstoffe und Bauteile (Bedarfsgegenstände) in Kontakt mit Trinkwasser“ des NAW, der nationalen Koordinierungsgruppe EAS (EAS-NKG) des Umweltbundesamtes, der EAS Expertenuntergruppe „Nichtmetallische anorganische Materialien“ der EU-Kommission sowie der AHG 6 „Einfluss von zementgebundenen Produkten auf Wasser für den menschlichen Gebrauch“ der WG 3 des CEN/TC 164.

**Dr.-Ing. Jörg Rickert** studierte Bauingenieurwesen an der Bauhaus-Universität Weimar. Seit 1996 ist er beim Verein Deutscher Zementwerke (VDZ e.V.) in Düsseldorf tätig. Er arbeitete zunächst in der Abteilung „Betontechnik“ und wurde 2003 promoviert. Hauptsächlich beschäftigt er sich mit der Leistungsfähigkeit von Zementen und Zusatzmitteln sowie deren Wechselwirkungen in Betonen. Seit 2009 leitet er die Abteilung „Zementchemie“. Er ist Mitglied nationaler und internationaler Normungsgremien.

CEN/TS 16637-2 [4] erschienen und stimmt an vielen Stellen mit dem in Deutschland bislang gültigen Verfahren [2] überein.

## 2 Vorgehensweise

Es wurden drei Betone (B1, B2, B3) mit drei verschiedenen Zementen hergestellt und einem Auslaugtest nach CEN/TS 16637-2 unterzogen. Zur Ermittlung der Ursachen für die teilweise auftretenden großen Streuungen der Ergebnisse des Langzeitstandtests wurden für einen Beton (B1) abweichend oder ergänzend zu dieser Prüfvorschrift

1. die folgenden Testparameter variiert
  - a) Prüfkörpervorlagerung (mit/ohne/zeitweise Luftkontakt)
  - b) Oberflächenbehandlung (Abbürsten/Abwaschen),
2. die Stabilität der erzeugten Eluate untersucht,
3. verschiedene analytische Methoden angewendet,
4. Mehrfachbestimmungen durchgeführt und
5. gleiche Proben parallel/vergleichend an zwei Forschungsstellen (FSt. 1, FSt. 2) analysiert.

Exemplarische Ergebnisse des Betons B1 werden im Folgenden vorgestellt.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen konnten wesentliche Ursachen für Streuungen beim Langzeitstandtest identifiziert werden. Im Anschluss wurden hieraus ergänzende Hinweise zu CEN/TS 16637-2 formuliert, die zu einer Verringerung der Streuung und einer Verbesserung der Vergleich- und Wiederholbarkeit der Prüfung von zementgebundenen Baustoffen beitragen sollen.

## 3 Untersuchungen

### 3.1 Ausgangsstoffe und Betonzusammensetzungen

Für die Durchführung des Projekts wurden drei handelsübliche Werkzemente (CEM I 42,5 R, CEM II/B-V 42,5 R, CEM III/B 32,5 N) beschafft und Betone mit diesen Zementen hergestellt. Beton B1, dessen Ergebnisse exemplarisch hier vorgestellt werden,

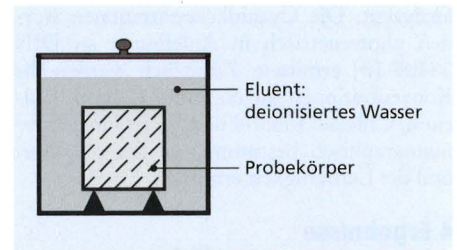
enthielt den ausgewählten CEM I 42,5 R. Für die Herstellung der Betone wurde Leitungswasser verwendet, das vor der Betonherstellung auf  $(20 \pm 2)$  °C temperiert wurde. Bei den Auslaugversuchen wurde ausschließlich entionisiertes Wasser eingesetzt. Für die Spurenanalytik wurde ausschließlich Reinstwasser der Qualität 1 nach EN ISO 3696 [5] und ultrareine Salpetersäure zum Ansäuern der Eluate nach der Probenahme verwendet. Als Gesteinskörnung wurde ein Rheinkiessand mit der Sieblinie A/B 16 nach DIN 1045-2 [6] eingesetzt.

### 3.1.2 Betonzusammensetzung

Die Betonrezeptur von Beton B1 bis B3 entspricht der empfohlenen Zusammensetzung der DIBt-Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser [2]. Danach betrug der Zementgehalt  $280 \text{ kg/m}^3$  und der Gesteinskörnungsgehalt  $1915 \text{ kg/m}^3$  und der w/z-Wert = 0,60.

### 3.2 Betonherstellung und Lagerung der Prüfkörper

Alle Ausgangsstoffe für die Betonherstellung waren auf  $(20 \pm 2)$  °C temperiert. Die Stahl Schalungen für die Prüfkörper wurden gründlich mit Wasser und anschließend mit Aceton gereinigt. Als Trennmittel wurde Teflonspray verwendet. Ausnahme waren zwei Würfel bei der ersten Betonherstellung B1, bei denen kein Trennmittel eingesetzt wurde. Als Prüfkörper wurden Betonwürfel mit den Kantenlängen 100 mm nach DIN EN 12390-2 [7] gewählt. Die Oberseite der frisch hergestellten Betonwürfel wurde bis zum Ausschalen mit Folie abgedeckt und mit einer Glasplatte beschwert, um eine Austrocknung, Kontamination und Carbonatisierung zu vermeiden. Nach 24 Stunden wurden die Würfel ausgeschalt. Die Lagerungsbedingungen der Betonwürfel sind in Tafel 1 aufgeführt. Die Betonwürfel wurden bis zum Alter von 56 Tagen wie in Tafel 1 beschrieben vorgelagert und anschließend dem Langzeitstandtest unterzogen.



**Bild 1: Schematische Darstellung des Langzeitstandtests (DSL)**

### 3.3 Langzeitstandtest

Die Durchführung der Auslaugversuche orientierte sich am europäischen Normentwurf CEN/TS 16637-2 „Construction products – Assessment of release of dangerous substances – Part 2: Horizontal dynamic surface leaching test“ (DSL). Bei diesem Versuch wird ein monolithischer Probekörper, in diesem Fall ein Betonwürfel mit der Kantenlänge 100 mm, in entionisiertem Wasser ausgelaugt (Bild 1).

Die Vorschrift sieht als Prüftemperatur  $(22 \pm 3)$  °C und ein Verhältnis vom Volumen des Eluenten zur Oberfläche des Prüfkörpers von  $(80 \pm 1) \text{ L/m}^2$  vor. Bei der ersten Versuchsserie (Beton B1) wurden zusätzlich Versuche mit Eluatmengen von 40 und  $120 \text{ L/m}^2$  durchgeführt. Die Prüfkörper wurden insgesamt 64 Tage in Wasser ausgelaugt und zu acht definierten Zeitpunkten ( $\frac{1}{4}$ , 1,  $2\frac{1}{4}$ , 4, 9, 16, 36 und 64 Tagen) jeweils das Wasser vollständig entnommen und gegen frisches, deionisiertes Wasser ausgetauscht. Für jeden Zeitraum wurde eine Probe des entnommenen Wassers (Eluat) aufgeteilt und in beiden beteiligten Forschungsstellen parallel auf die anorganischen Parameter analysiert, für die eine Geringfügigkeitsschwelle in [9] definiert ist.

Anhand der ermittelten Eluatkonzentrationen wurde die kumulative Freisetzung gemäß Gleichung (1) berechnet.

$$E_n = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \frac{V}{O} \quad (1)$$

$E_n$  kumulative Freisetzung am Ende von Intervall n in  $\text{mg/m}^2$

$E_i$  Freisetzung während des Elutions-schritts i in  $\text{mg/m}^2$

$c_i$  Konzentration im Eluat i in  $\text{mg/l}$

$V/O$  Volumen des Eluenten bezogen auf die Oberfläche der Probe

### 3.4 Durchgeführte Analysen

Zur Bestimmung der Spurenelementkonzentrationen in den Eluaten wurde für die meisten Elemente (As, Ba, Cr, Cd, Cu, Mo, Co, Ni, Pb, Tl, V, Zn) ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) verwendet. Für die Bestimmung der Quecksilberkonzentrationen wurde ein Fließinjektions-Quecksilberanalysator eingesetzt. Die Elemente Bor, Barium, Zink sowie Natrium, Kalium und Calcium wurden an Forschungsstelle 2 mittels ICP-OES (optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma) quantifiziert. Antimon und Selen wurden mittels Graphitrohr AAS (GF-AAS)

**Tafel 1: Lagerung bzw. Vorbehandlung von Beton B1 im Auslaugversuch**

Würfel Nr.	Nachbehandlung bzw. Vorlagerung der Prüfkörper	Anzahl der Proben/ Farbcode
1-5	a) 56 Tage verpackt in Folie bei 20 °C (Ausschluss von Carbonatisierung)	fünf Würfel
6-8	b) 7 Tage verpackt in Folie, dann 49 Tage bei 20 °C und 65 % rF	drei Würfel
9-11	c) 56 Tage bei 20 °C und 95 % rF	drei Würfel
	Oberflächenbehandlung der Prüfkörper unmittelbar vor dem Auslaugtest	
12-14	Vorlagerung wie a); vor Prüfung Abbürsten, um lockere Anteile zu entfernen	drei Würfel
15-17	Vorlagerung wie a); vor Prüfung drei Sekunden in entionisiertes Wasser getaucht	drei Würfel

analysiert. Die Cyanidkonzentrationen wurden photometrisch in Anlehnung an DIN 38405 [8] ermittelt. Zusätzlich wurden die Konzentrationen an Natrium, Kalium, Calcium, Chlorid, Fluorid und Sulfat ionenchromatographisch bestimmt und der pH-Wert und die Leitfähigkeit ermittelt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Lagerung und Stabilisierung der Eluate

Damit Effekte der Nachbehandlung, Oberflächenbehandlung und der Messbedingungen systematisch untersucht werden können, darf sich die Zusammensetzung der Eluate nach der Entnahme bis zur Analyse nicht verändern. Zur Eluatstabilisierung wurden daher Vorversuche durchgeführt. Hierbei wurde bei Beton B1 ein zusätzlicher Betonwürfel mit 100 mm Kantenlänge hergestellt. Dieser wurde nach 1 d ausgeschalt und sofort dreifach in 0,2 mm starke PE-Folie eingeschweißt. Im Alter von 28 d wurde der Würfel entsprechend dem beschriebenen Verfahren ausgelaugt. Nach 6 h und 1 d wurde jeweils das Wasser gewechselt bzw. entnommen und das jeweilige Eluat unter sechs verschiedenen Bedingungen aufbereitet und gelagert. Die Hälfte der Eluate wurde mit Salpeter-

Dabei konnten im Wesentlichen zwei Effekte beobachtet werden. Zum einen führte ein Einfrieren der Proben zu weniger reproduzierbaren Ergebnissen und zu einer geringeren Stabilität über die Zeit. Zum anderen wurde in einer Forschungsstelle bei einigen Elementen eine systematische Abnahme der Spurenkonzentration über die 14 d beobachtet. Daher empfiehlt es sich, die Analyse der Eluate zeitnah nach der Probenahme durchzuführen. Bei den anderen Stabilisierungsvarianten wurden im betrachteten Zeitintervall keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Die im Folgenden beschriebenen Eluate wurden umgehend nach der Probenahme mit Salpetersäure angesäuert und bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert.

### 4.2 Einfluss der Probenvorlagerung auf die Auslaugung

Die unterschiedliche Vorlagerung der Würfel führte dazu, dass die Würfel, die zeitweise an der Luft gelagert wurden, oberflächlich mit dem CO<sub>2</sub> aus der Luft reagieren (carbonatisieren) konnten. Diese Carbonatisierung ging mit einem Verbrauch an Calciumhydroxid einher, wodurch der pH-Wert des Betons an der Oberfläche abgesenkt wurde und weniger Hydroxidionen bei der Elution freigesetzt

die Spurenelemente unterschiedlich freigesetzt. Bezüglich des Einflusses der Betonvorlagerung auf das Freisetzungverhalten von Spurenelementen, ließen sich die Spurenelemente in diesem Projekt im Wesentlichen in drei Gruppen einteilen:

- in Elemente, bei denen bei Vorlagerung der Prüfkörper an Luft und unter versiegelten Bedingungen vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden – kein Einfluss der Vorlagerung,
- in Elemente, die bei Vorlagerung an Luft geringere Spurenelementfreisetzungen zeigten und
- in Elemente, bei denen die Freisetzung bei Vorlagerung an Luft deutlich erhöht war.

Die Einordnung der Spurenelemente in diese drei Gruppen ist in Tafel 2 gezeigt. Ionen, deren Konzentration über dem Spurenelementbereich lag, sind mit Sternchen versehen. In nahezu allen Eluaten lagen die Konzentrationen von Cyanid, Cadmium, Quecksilber und Selen unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze.

Ein Beispiel für die Gruppe der Elemente, deren Freisetzung bei Lagerung an Luft am niedrigsten war, ist Kobalt. Der an der Forschungsstelle 1 bzw. 2 ermittelte Freiset-

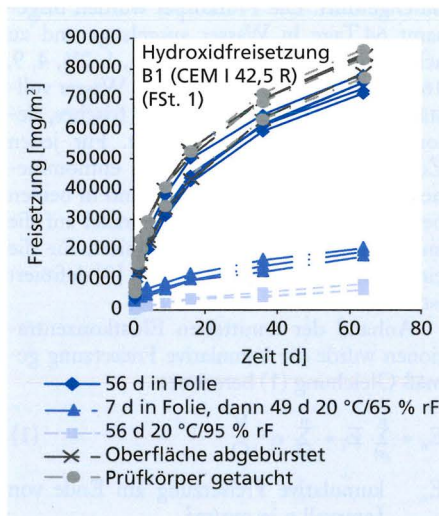


Bild 2: Hydroxidfreisetzung im Langzeitstandtest bei unterschiedlicher Betonvorlagerung

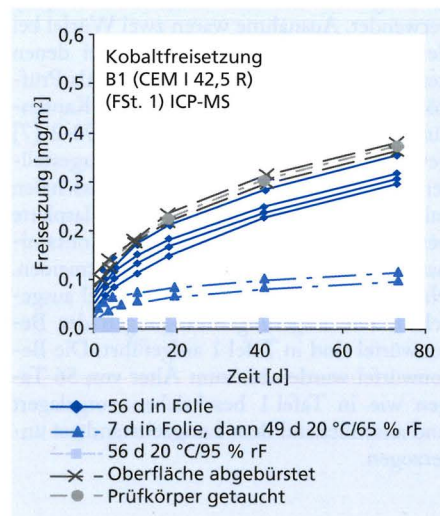


Bild 3: Freisetzung von Kobalt in mg/m² aus Beton B1 (CEM I 42,5 R) (ICP-MS) (FSt. 1)

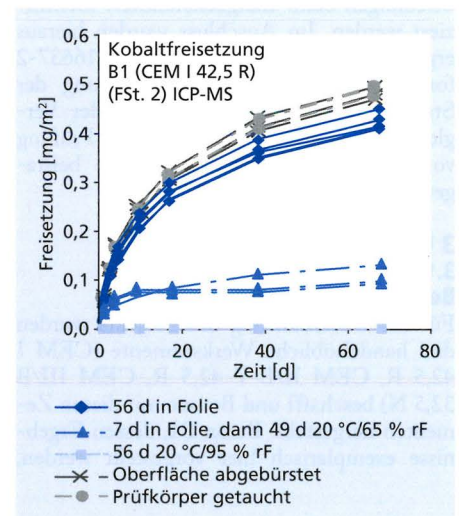


Bild 4: Freisetzung von Kobalt in mg/m² aus Beton B1 (CEM I 42,5 R) (ICP-MS) (FSt. 2)

säure (HNO<sub>3</sub>) angesäuert, die andere Hälfte nicht. Von den angesäuerten und nicht angesäuerten Proben wurde je eine bei Raumtemperatur (RT) gelagert, je eine im Kühlschrank bei (4 ± 2) °C und jeweils eine tiefgefroren.

Jede der insgesamt zwölf Proben wurde auf drei Polypropylen (PP)-Röhrchen aufgeteilt. Damit waren Analysen zu drei verschiedenen Zeitpunkten (Eluataltern) von je einer Teilprobe möglich.

Die Eluate wurden in den Forschungsstellen parallel 1 d nach der letzten Probenahme sowie nach 7 d und 14 d nach der Probenahme analysiert. Bestimmt wurden jeweils die Spurenelementgehalte, die auch im Hauptteil des Projekts analysiert werden sollten. Die Anionen wurden nicht analysiert.

wurden. Dies ist in Bild 2 (Linien mit △ und □) gezeigt. Bei den unter Luftabschluss gelagerten Prüfkörpern konnte keine Carbonatisierung stattfinden, sodass diese Prüfkörper die höheren Hydroxidfreisetzungen (pH-Werte) aufwiesen (Linien mit ◇, × und ○).

Durch die verschiedenen pH-Werte der Betonprüfkörperoberflächen wurden auch

zungsverlauf von Kobalt für den Beton B1 ist in Bild 3 bzw. Bild 4 dargestellt. Die Kobaltfreisetzung erfolgte nach der gleichen Systematik wie die Hydroxidfreisetzung (vgl. Bild 2). Bei höheren Hydroxidfreisetzungen (pH-Werten) wurde auch mehr Kobalt freigesetzt bzw. in den carbonatisierten Prüfkörpern (Linien mit △ und □) wurde Ko-

Tafel 2: Einfluss der Prüfkörpervorlagerung auf Spurenelementfreisetzung

kein Einfluss der Vorlagerung	Cu, Zn, Na*, K*
niedrigere Freisetzung bei Vorlagerung an Luft	Ba, Co, Ni, Pb, Tl, OH*, Ca*
höhere Freisetzung bei Vorlagerung an Luft	As, Sb, B, Cr, V, Mo, SO <sub>4</sub> *

\* i.d.R. kein Spurenelement

balt anscheinend besser eingebunden bzw. war bei den niedrigeren pH-Werten dieser Würfel weniger mobil. Eine weitere mögliche Ursache für diese verringerte Freisetzung bei den an Luft gelagerten Würfeln ist die Verdichtung des Zementsteingefüges infolge der oberflächennahen Carbonatisierung. Die Gesamtfreisetzung von Kobalt lag bei allen Lagerungsvarianten deutlich unter der in Deutschland erlaubten maximalen Freisetzung von rd. 8,2 mg/m<sup>2</sup> [2, 9]. Das gleiche Freisetzungsverhalten wurde bei Barium, Nickel, Blei und Thallium beobachtet (s. Tafel 2, Spalte 2). Die Gesamtfreisetzungen für Kobalt unterschieden sich in den beiden Forschungsstellen um rd. 0,1 mg/m<sup>2</sup> bis 0,2 mg/m<sup>2</sup>. Möglicherweise handelt es sich um eine Störung eines Calciumoxids <sup>43</sup>Ca<sup>16</sup>O auf der Masse von <sup>59</sup>Co bei der ICP-MS-Messung. Solche Störungen können von der Bauart und den Einstellungen des ICP-MS abhängen und sich damit in unterschiedlichen Instituten unterschiedlich stark auswirken [10]. Da Kobalt ein monoisotopisches Element ist, kann bei der Messung nicht auf ein anderes Isotop ausgewichen werden. Da die Konzentrationen jedoch sehr gering sind, ist dieses Problem für die Bewertung der Umweltverträglichkeit nicht relevant.

überschreitet diesen bei einem Würfel sogar. Dieses Ergebnis ist ein Beispiel für die starke Abhängigkeit des Auslaugergebnisses von den Vorlagerungsbedingungen.

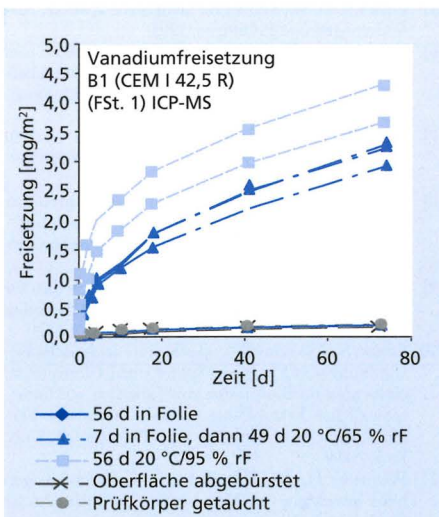
Ein ähnliches Freisetzungsverhalten wurde auch bei Arsen, Antimon, Bor und Chrom beobachtet, die Oxoanionen, wie z.B. im Falle des Chroms Chromate (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), bilden können (vgl. Tafel 2, Spalte 3). Anscheinend geht ein größerer Anteil dieser Ionen mit sinkendem pH-Wert, infolge der Carbonatisierung des Betons, in Lösung. Als ein möglicher Mechanismus wird die Einbindung von Oxoanionen in das Hydratationsprodukt Ettringit (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O) diskutiert [11-16]. Es wird angenommen, dass diese Oxoanionen Sulfat im Ettringit substituieren. Ein sinkender pH-Wert, infolge der Carbonatisierung, führt zu einer Destabilisierung und Zersetzung des Ettringits und kann damit zur Freisetzung von Sulfat [17] und anderen Oxoanionen führen [16].

Bild 7 zeigt die Freisetzung von Sulfat und Bild 8 von Molybdän. Der Vergleich der beiden Bilder zeigt, dass die Freisetzung stark korrelieren. Diese Korrelation deutet darauf hin, dass Sulfat und Molybdän in die gleichen Hydratationsprodukte eingebunden und durch einen ähnlichen Mechanis-

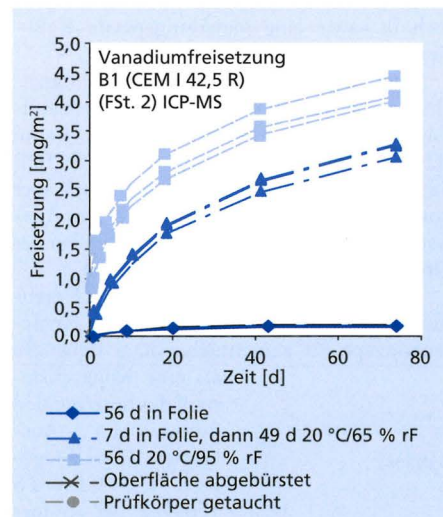
ringung der Spurenelementfreisetzung führten (Vorlagerung 56 d unter Luftabschluss bei 20 °C). Eine statistische Auswertung der Spurenelementfreisetzungen mit den verschiedenen Oberflächenbehandlungen zeigte, dass die Wiederholstreuung in der Mehrfachbestimmung durch ein kurzes Tauchen des Prüfkörpers in deionisiertes Wasser verringert werden konnte (vgl. Bild 9). Bei einem Wiederholversuch von B1 wurden zehn Würfel für 56 d bei 20 °C in Folie unter Luftabschluss vorgelagert und unmittelbar vor dem Auslaugversuch für drei Sekunden in entionisiertes Wasser getaucht. Die Ergebnisse des Auslaugversuches über die Dauer von 64 d zeigen, dass durch die optimierte Vorgehensweise eine gute Wiederhol- und Reproduzierbarkeit für die untersuchten Parameter erreicht werden konnte.

### 4.3 Unterschiedliche analytische Ergebnisse in verschiedenen Forschungsstellen

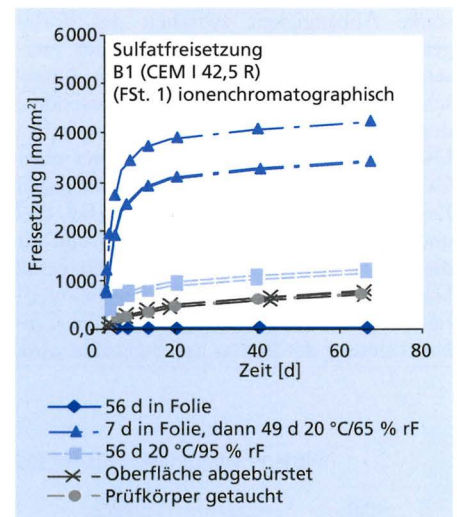
Bei den meisten der 25 untersuchten Parametern lag eine sehr gute Übereinstimmung der analytischen Ergebnisse zwischen beiden Forschungsstellen für die Eluate vor. Unterschiedliche Ergebnisse bei Nickel in den beiden Forschungsstellen konnten im Wesent-



**Bild 5:** Freisetzung von Vanadium in mg/m<sup>2</sup> aus Beton B1 (CEM I 42,5 R) (ICP-MS) (FSt. 1)



**Bild 6:** Freisetzung von Vanadium in mg/m<sup>2</sup> aus Beton B1 (CEM I 42,5 R) (ICP-MS) (FSt. 2)



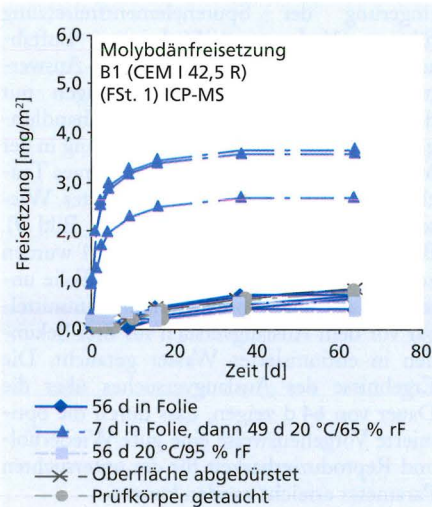
**Bild 7:** Freisetzung von Sulfat in mg/m<sup>2</sup> aus Beton B1 (CEM I 42,5 R) (ionenchromatographisch) (FSt. 1)

Ein Beispiel für das umgekehrte Freisetzungsverhalten ist Vanadium. Die an der Forschungsstelle 1 bzw. 2 ermittelten Freisetzungsverläufe von Vanadium für den Beton B1 sind in Bild 5 bzw. Bild 6 gezeigt. Die Ergebnisse beider Forschungsstellen stimmen für Vanadium gut überein. Die Vanadiumfreisetzung war höher, je kleiner der pH-Wert im Beton infolge der Carbonatisierung war. Bei den versiegelt gelagerten Würfeln (Linien mit ◊, × und ○) kann die Freisetzung von Vanadium als sehr gering eingestuft werden. Bei den Würfeln mit Luftkontakt während der Vorlagerung (Linien mit △ und □) erreicht die maximale Freisetzung einen Vanadiumwert in der Nähe der zulässigen Freisetzung für Vanadium (4,1 mg/m<sup>2</sup>) [2, 9] und

mus freigesetzt wurden. Der Vergleich von Bild 6, Bild 7 und Bild 8 zeigt, dass Vanadium in diesem Beton nicht wie Sulfat und Molybdän freigesetzt wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Freisetzung von Vanadium nicht durch die Einbindung und Freisetzung aus Ettringit dominiert wurde, sondern eher durch den niedrigen pH-Wert im Beton. Die Freisetzung von Vanadium wurde demnach hauptsächlich durch eine pH-abhängige Löslichkeit, Adsorption und Desorption beeinflusst.

Die Ergebnisse in den Bildern 2 bis 8 zeigen zudem, dass ein oberflächliches Abbürsten (Linie mit ×) oder ein kurzes Tauchen (Linie mit ○) der Prüfkörper in deionisiertes Wasser vor dem Auslaugtest zu keiner Ver-

lischen auf eine Störung auf der Masse <sup>60</sup>Ni durch <sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O zurückgeführt werden. Diese Störung und deren Minimierung sind von der Bauart und Betriebsweise des ICP-MS abhängig, wodurch sich die Störung bei unterschiedlichen Geräten verschieden auswirken kann [10]. Die durchgeführten Versuche ergaben, dass das Isotop <sup>62</sup>Ni am wenigsten durch Interferenzen von Calcium gestört wird. Trotz der geringeren natürlichen Isotopenhäufigkeit von <sup>62</sup>Ni könnte ein Lösungsansatz sein, Nickel in calciumreichen Matrices, wie z.B. in Eluaten zementgebundener Baustoffe, anhand dieses Isotops zu bestimmen. Andere Möglichkeiten zur Berücksichtigung der Störungen müssen insbesondere bei hohen Konzentrationen anderer Mat-

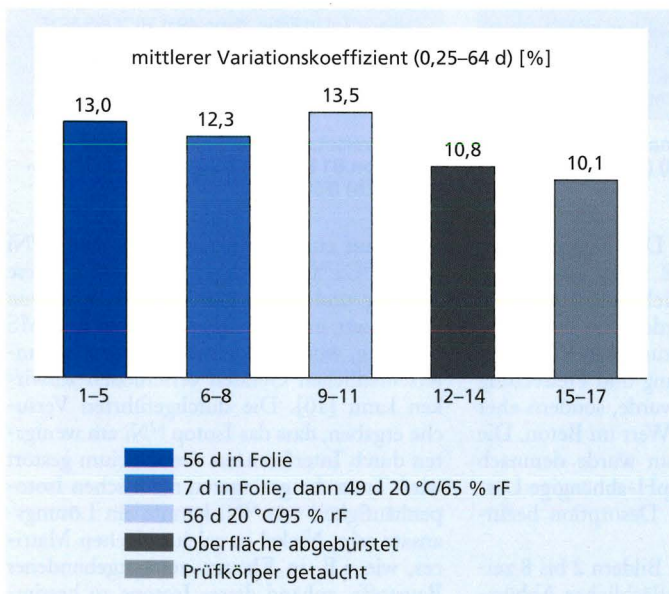


**Bild 8: Freisetzung von Molybdän in mg/m<sup>2</sup> aus Beton B1 (CEM I 42,5 R) (ICP-MS) (FSt. 1)**

rixelemente (z.B. Natrium) gewählt werden. Weitere Ansätze, wie die Kollisions- oder Reaktionstechnik oder eine matrixangepasste Kalibrierung, wären hier denkbar.

## 5 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen die starke Abhängigkeit zwischen der Vorlagerung der Betonprüfkörper und der Freisetzung von Spurenelementen. Eine unterschiedliche Freisetzung wird insbesondere durch die Carbonatisierung hervorgerufen. Die Carbonatisierung geht einher mit einer Gefügeverdichtung, die zu einer verringerten Freisetzung von Barium, Kobalt, Nickel, Blei und Thallium führt. Ein weiterer Grund für die verringerte Freisetzung dieser Elemente könnte eine verringerte Löslichkeit bei niedrigeren pH-Werten sein, die durch die Carbonatisierung des Betons hervorgerufen wird.



**Bild 9: Mittlerer Variationskoeffizient über alle Parameter und alle Entnahmezitpunkte (Prüfdauer 0,25 d bis 64 d) jeweils für identisch behandelte Betonprobekörper (vgl. Tafel 1)**

Das entgegengesetzte Freisetzungsverhalten wurde bei Arsen, Antimon, Bor, Chrom, Vanadium und Molybdän beobachtet, die Oxoanionen bilden können. Für Arsen, Antimon, Bor, Chrom und Vanadium wurde eine erhöhte Mobilität oder Löslichkeit bei verringerten pH-Werten gefunden. Für Molybdän wurde ein alternativer bzw. zusätzlicher Freisetzungsmechanismus, über eine Einbindung von Spurenelementen in Hydratationsprodukte des Zements und deren pH-abhängige Zersetzung, diskutiert.

Für den Langzeitstandtest bedeuten diese Ergebnisse, dass zwingend identische Vorlagerungsbedingungen notwendig sind, um reproduzierbare, vergleichbare und damit belastbare Ergebnisse zu erreichen. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wird eine Betonvorlagerung unter Luftabschluss, z.B. in Folie empfohlen, damit eine Carbonatisierung während der gesamten Versuchsdauer vermieden wird.

Darüber hinaus wurden teilweise relevante analytische Störungen bei der Bestimmung von <sup>60</sup>Ni mittels ICP-MS identifiziert, die durch die hohen Calciumkonzentrationen in den Eluaten hervorgerufen wurden. Bessere Ergebnisse wurden durch Messung auf dem Isotop <sup>62</sup>Ni erzielt. Andere Ansätze zur Verminderung oder Berücksichtigung der Störungen, wie die Reaktions- oder Kollisions-technik sowie eine matrixangepasste Kalibrierung, wären denkbar.

Zusätzlich wurden ergänzende Untersuchungen an Betonen mit einem Portlandflugaschезem CEM II/B-V 42,5 R (Beton B2) und einem Hochofenzement CEM III/B 32,5 N (Beton B3) durchgeführt. Auch hier konnten gute Übereinstimmungen der Analysenergebnisse und geringe Streuungen bei der Dreifachbestimmung realisiert werden.

Abschließend wurden die erzielten Ergebnisse verwendet, um ein einheitliches Analysekonzept für zementgebundene Baustoffe

als eine Konkretisierung des horizontalen dynamischen Auslaugtest (DSL) gemäß DIN CEN/TS 16637-2 [4] zu formulieren. Das Konzept umfasst die Herstellung der Prüfkörper, die Durchführung des Auslaugversuches und Hinweise zur Analyse der Eluate sowie zur Auswertung der Ergebnisse. Dieses Konzept soll als DAfStb-Richtlinie zur Bestimmung der Freisetzung umweltrelevanter Stoffe aus zementgebundenen Baustoffen veröffentlicht werden. Die neue Richtlinie liegt derzeit im Entwurf vor.

## Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 17829 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## Literatur

- [1] EU-Verordnung Nr. 305/2011 des europäischen Parlaments und des Rates vom 9. März 2011 zur Festlegung harmonisierter Bedingungen für die Vermarktung von Bauprodukten und zur Aufhebung der Richtlinie 89/106/EWG des Rates. Amtsblatt der Europäischen Union L 88, 2011
- [2] Deutsches Institut für Bautechnik – DIBt –, Berlin. Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik: Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser. Teil II: Bewertungskonzept für spezielle Bauprodukte – Betonausgangsstoffe und Beton, Ausgabe September 2011
- [3] Schlussbericht Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (UFOPLAN) 3709 95 303: Harmonisierung von Prüfmethoden für den Vollzug der EG-Bauproduktenrichtlinie: Validierung eines europäischen Auslaugtests für Bauprodukte (Teilprojekt im Kontext eines europäischen Gemeinschaftsvorhabens), 2010
- [4] DIN CEN/TS 16637-2, Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung, 2014
- [5] DIN ISO 3696, Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen, 1991
- [6] DIN 1045-2, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton: Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1, 2008
- [7] DIN EN 12390-2, Prüfung von Festbeton – Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen, 2009
- [8] DIN 38405-13, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 13: Bestimmung von Cyaniden (D 13), 2011
- [9] LAW: Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser, Erhältlich bei Kulturbuch-Verlag GmbH, Postfach 47 04 49, 12313, Dezember 2004
- [10] Streck, S.: Die schnelle und effiziente analytische Bestimmung von Mengen-, Spuren- und Ultraspuren-elementen im Blutplasma von Patienten mit unterschiedlichen Erkrankungen und der statistische Vergleich mit einer Kontrollgruppe. Dissertation, Univ. Jena, 2004
- [11] Pöllmann, H.: Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel. Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1984
- [12] Klemm, W.; Bhatti, J. I.: Fixation of Heavy Metals as Oxyanion-Substituted Ettringites. Portland Cement Association R&D, 2002, Serial No. 2431a
- [13] Hassett, D. J.; Pflughoeft-Hassett, D. F.; Kumarathasan, P., McCarthy, G. J.: Ettringite as agent for the fixation of hazardous oxyanions. Proceedings of the Twelfth Annual Madison Waste Conference, University of Wisconsin-Madison, 1989
- [14] McCarthy, G. J.; Hassett, D. J.; Bender, J. A.: Synthesis, crystal chemistry and stability of ettringite, a material with potential applications in hazardous waste immobilization. Advanced Cementitious Systems: Mechanisms and Properties. Materials Research Society Symposium Proceedings Series 245 (1992)
- [15] Pöllmann, H.; Kuzel, H.-J.; Wenda, R.: Solid solution of ettringites: Part II: Incorporation of B(OH)<sup>4-</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3CaSO<sub>4</sub> · 32H<sub>2</sub>O. Cement and Concrete Research 23 (1993), S. 422–430
- [16] Chrysochoou, M.; Dermatas, D.; Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. Journal of Hazardous Materials 136 (2006) H. 1, S. 20–33
- [17] Bollmann, K.: Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen. Dissertation, Univ. Weimar, 2000